

10/526895

DT06 PCT/PTD 07 MAR 2005

DOCKET NO.: 266121US0PCT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Ralph LUNKWITZ et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/10113

INTERNATIONAL FILING DATE: September 11, 2003

FOR: STUFFING AGENT FOR LEATHER BASED ON MIXTURES OF MODIFIED, NATIVE OILS WITH ALCOXYLATED ALKANOLS, USE THEREOF AND METHOD FOR TREATING LEATHER

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119  
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**Commissioner for Patents  
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<b><u>COUNTRY</u></b>	<b><u>APPLICATION NO</u></b>	<b><u>DAY/MONTH/YEAR</u></b>
Germany	102 42 401.2	12 September 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/10113. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423

**Corwin P. Umbach, Ph.D.**  
**Registration No. 40,211**

Customer Number

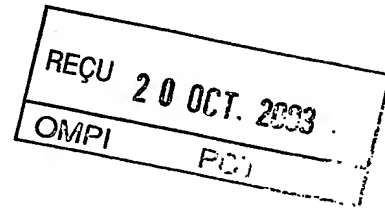
**22850**

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 08/03)

**BEST AVAILABLE COPY**

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 102 42 401.2

**Anmeldetag:** 12. September 2002

**Anmelder/Inhaber:** BASF Aktiengesellschaft,  
Ludwigshafen/DE

**Bezeichnung:** Fettungsmittel auf der Basis von Mischungen  
modifizierter, nativer Öle mit alkoxylierten  
Alkanolen, ihre Verwendung bei der Herstellung  
und/oder Behandlung von Leder und Häuten, sowie  
Verfahren zur Herstellung und/oder Behandlung von  
Leder und Häuten mit diesen Fettungsmitteln

**IPC:** C 14 C 9/02

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 04. September 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

BASF Aktiengesellschaft

12. September 2002  
B02/0405 IB/VA/MST/bl/vo

---

5     **Fettungsmittel auf der Basis von Mischungen modifizierter, nativer Öle mit alkoxy-**  
         **lierten Alkanolen, ihre Verwendung bei der Herstellung und/oder Behandlung von**  
         **Leder und Häuten, sowie Verfahren zur Herstellung und/oder Behandlung von Leder**  
         **und Häuten mit diesen Fettungsmitteln**

---

Die vorliegende Erfindung betrifft Fettungsmittel auf der Basis von Mischungen modifizierter, nativer Öle mit alkoxylierten Alkanolen, ihre Verwendung bei der Herstellung und/oder Behandlung von Leder und Häuten, sowie Verfahren zur Herstellung und/oder Behandlung von Leder und Häuten mit diesen Fettungsmitteln.

15

Fettungsmittel dienen bei der Lederherstellung zur Weichmachung des Leders, zur Steigerung seiner Fülle und Festigkeit und zur Schutzwirkung gegen Nässe, Schmutz, und chemische Einflüsse von außen (siehe H. Herfeld, "Bibliothek des Leders" 1985, Band 4, S. 13 ff.). Handelsübliche Fettungsmittel bestehen in der Regel aus fettenden Substanzen, wie  
20     nativen Fetten, nativen Ölen, Wachsen, Harzen und deren Derivaten und/oder Erdölfraktionen und deren Folgeprodukten, und wachsartigen Produkten wie „Wollfett“, in roher, gereinigter und/oder zubereiteter (Lanolin) Form (siehe H. Herfeld, "Bibliothek des Leders" 1985, Band 4, S. 59 ff.). Die fettenden Substanzen können – falls gewünscht – chemisch modifiziert sein, d.h. in einer abgewandelten chemischen Struktur vorliegen.

25

Die chemische Modifizierung der fettenden Substanzen besteht in der Regel darin, dass die in diesen Substanzen enthaltenen Doppelbindungen zumindest teilweise Additionsreaktionen oder Oxidationsreaktionen unterworfen werden. Häufig ausgeführte Modifizierungen bestehen beispielsweise in der Addition von Sulfiten, wodurch Sulfonsäuregruppen  
30     in die fettenden Substanzen eingeführt werden, oder in der Luftoxidation, wodurch Sauerstofffunktionen eingeführt werden und teilweise auch Oligomerisationen eintreten. Es sind aber auch (Teil)Hydrolyse der Fette, Umesterungen und dergleichen Modifizierungsreaktionen möglich.

Diese chemischen Modifizierungen ermöglichen es, die anwendungstechnisch relevanten Eigenschaften der fettenden Substanzen wie Hydrophilie, Hydrophobie, Löslichkeit, Dispergiervermögen, Penetrations- und Verankerungseigenschaften, speziellen Einsatzzwecken bzw. den Forderungen der Anwender optimal anzupassen. Insbesondere hochwertige Autopolsterleder müssen bestimmte Kriterien erfüllen. Wesentlich ist einerseits die Weichheit des Leders, andererseits die Echtheit gegenüber Licht und Wärme und schließlich das sogenannte Fogging-Verhalten.

- 10 Die DIN 75201 definiert "Fogging" als Kondensation von verdampften Bestandteilen aus der Fahrzeuginnenausstattung wie den Autopolsterledern an den Glasscheiben, insbesondere an der Windschutzscheibe. Dies kann zu einer verschlechterten Sicht durch die Windschutzscheibe, insbesondere bei Nachtfahrten, und damit zu einem Sicherheitsrisiko führen. Gemäß der DIN 75201 wird das Fogging-Verhalten von Leder durch ein gravimetrisches und ein reflektometrisches Verfahren charakterisiert.

Um unerwünschtes Fogging zu verhindern, ist es daher ein Ziel, den Anteil an organischen Verbindungen zu verringern, die nach der Bearbeitung aus dem behandelten Leder wieder austreten können ("volatile organic compounds"). Der Einsatz von organischen Verbindungen wie Lösungsmitteln lässt sich jedoch manchmal schwer vermeiden. Denn um eine gute Verteilung des Fettungsmittels auf dem Leder sicherzustellen, wird das Fettungsmittel zum Auftragen oft mit Lösungsmittel verdünnt. Aus dem Stand der Technik sind einige Möglichkeiten bekannt, um dieses Problem zu vermeiden.

- 5 So werden in der EP-A 0 498 634 spezielle Polymere für die Herstellung von Ledern mit sogenannten "low fogging"-Eigenschaften empfohlen. Hierbei sind die in der Lederbehandlung eingesetzten wässrigen Dispersionen im wesentlichen frei von organischen Lösungsmitteln und enthalten ein amphiphiles Copolymer. Dieses Copolymer besteht aus einem überwiegenden Anteil von mindestens einem hydrophoben Monomeren und einem geringen Anteil von mindestens einem hydrophilen Monomeren. Die Lederbehandlung mit diesen Dispersionen führt bei einem gravimetrischen Test nach DIN 75201 zu guten Resultaten. Reflektometrische Untersuchungen wurden nicht beschrieben.

35 Die Herstellung dieser amphiphilen Copolymeren erfolgt vorzugsweise durch Emulsionspolymerisation in wässriger Lösung. Aufgrund der unterschiedlichen Hydrophilie der einzusetzenden Monomeren ergeben sich jedoch naturgemäß Probleme beim Copolymerisationsverhalten. Im Extremfall kann dies dazu führen, dass die Monomere in uner-

wünschter Weise jeweils für sich Homopolymerisate bilden. Eine weitere Folge der an sich ungünstigen Lösungsverhältnisse ist eine aufwendige Aufarbeitung zur Zerstörung von nicht umgesetzten Monomeren. Zur Erzielung einer guten Emulsionsstabilität ist es außerdem erforderlich, eine ausreichende Menge eines Emulgators (in den angeführten Beispielen wurde Laurylsulfat verwendet) hinzuzufügen, was bei der Lederbearbeitung zu Abwasserproblemen führen kann.

In der EP-B 0 466 392 wird ein Verfahren zur Herstellung von Polymeren beschrieben, die sowohl seitenständige hydrophobe Gruppen als auch seitenständige hydrophile alkoxylierte Gruppen enthalten. Solche Polymere werden erhalten, indem nach dem eigentlichen Polymerisationsprozess – dem Fachmann bekannte – Derivatisierungsreaktionen durchgeführt werden. So werden bevorzugt Polymere aus einfachen Monomeren wie Acrylamid und/oder Acrylsäure durch herkömmliche Polymerisation hergestellt und danach mit einer Mischung aus primären bzw. hydrophoben Aminen bzw. primären oder sekundären alkoxylierten Aminen derivatisiert. Die beschriebenen Polymeren werden als Verdickungsmittel und Schmutzlösemittel eingesetzt. Ihr Einsatz in der Lederbehandlung wird nicht beschrieben.

In den Verfahren gemäß der WO 98/10103 werden polymere Fettungsmittel durch Polymerisation von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und/oder deren Säurechloriden und/oder deren Anhydriden mit weiteren copolymerisierbaren wasserlöslichen Monomeren und mit copolymerisierbaren wasserunlöslichen Monomeren und anschließender Umsetzung der so erhaltenen Polymere mit Aminen hergestellt. Nach DIN 75201 B (gravimetrischer Test) werden für Leder, die mit diesen polymeren Fettungsmitteln behandelt worden sind, Fogging-Werte von 1,2 mg bzw. 1,5 mg gefunden. Die mit den Vergleichsprodukten Magnopal® SOF (foggingarmes Polymerfettungsmittel der Stockhausen GmbH & Co. KG) und Chromopol® LFC (foggingarmes Fettungsmittel auf Basis von Fischölen der Stockhausen GmbH & Co. KG) behandelten Leder erzielen Fogging-Werte von 3,9 mg bzw. 3,5 mg. Die reflektometrischen Werte nach DIN 75201 A der polymeren Fettungsmittel sind 51% bzw. 55%, die der Vergleichsprodukte 34% bzw. 40%.

Auch in der US 5,348,807 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem ausgewählte amphiphile Copolymere, bestehend aus einem überwiegenden Anteil hydrophober und einem geringeren Anteil hydrophiler Baugruppen, als lösungsmittelfreie fogging-arme Fettungsmittel verwendet werden. Zur Herstellung dieser Polymere werden als hydrophile Monomere sauer oder basisch substituierte Ester ungesättigter Carbonsäuren, wie z.B. Sulfatoethyl(meth)acrylat oder Dimethylaminoethyl(meth)acrylat eingesetzt. Als hydrophobe

Monomere dienen beispielsweise längerkettige Alkene oder (Meth)Acrylsäureester von C<sub>4</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkanolen oder Vinylester von C<sub>4</sub>- bis C<sub>12</sub>-Carbonsäuren. Die Substanzen geben gute Fogging-Werte; es fehlen jedoch Angaben über die Badauszehung.

5 Auch bei diesem Verfahren erfolgt die Herstellung der amphiphilen Copolymeren vorzugsweise durch wässrige Emulsionspolymerisation. Dies führt jedoch aufgrund der unterschiedlichen Hydrophilie der einzusetzenden Monomeren wieder zu den bei der Diskussion der EP-A 0 498 634 bereits erwähnten Problemen.

10 In der EP-B 0 753 585 wird eine beschlagsarme Oberflächenbehandlung für Möbelleider beschrieben, bei der speziell behandelte native Öle, die weniger als 3% von Fettsäurekomponenten mit weniger als 16 C-Atomen aufweisen, als Basis für Fettungsmittel fungieren. Verwendete native Öle sind Sojabohnen-, Lard-, Saflor- und Sonnenblumenöl. Die besagten nativen Öle werden zunächst destilliert, um die unerwünschten niedermolekularen Bestandteile zu entfernen und anschließend mit Hydrogensulfit oder Hydrogensulfat umgesetzt, um die Emulgierbarkeit zu verbessern. Dann werden die (teil-)funktionalisierten Öle emulgiert und angewendet.

20 Um die Verwendung von organischen Lösungsmitteln zur Verteilung der Fettungsmittel zu vermeiden, wird nach der nicht-vorveröffentlichten DE-A 101 43 949.0 der Anmelderin eine spezielle Emulgatorzusammensetzung eingesetzt, welche drei Komponenten A, B und C umfaßt. Hierbei ist die Komponente A ein mit 4 bis 12 Alkylenoxid-Einheiten alkoxylierter C<sub>6</sub> bis C<sub>14</sub> Alkanol, oder ein Gemisch mehrerer solcher Alkanole, die Komponente B ein mit 15 bis 40 Alkylenoxid-Einheiten alkoxyliertes C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub> Fettalkoholgemisch und die Komponente C ein mit 50 bis 100 Alkylenoxid-Einheiten alkoxyliertes C<sub>12</sub> bis C<sub>24</sub> Fettalkoholgemisch. Bei den Alkylenoxid-Einheiten handelt es sich zweckmäßigerweise um Alkylenoxidbausteine mit 2 bis 4, vorzugsweise mit 2 bis 3 C-Atomen. Die Bausteine der Polyetherketten können alle gleich oder verschieden sein und – sofern sie verschieden sind – können sie statistisch oder blockweise angeordnet sein. Die Gewichtsanteile der Komponenten in der Emulgatorzusammensetzung betragen für die Komponente A: 20 bis 60, vorzugsweise 25 bis 50, insbesondere 28 bis 40 Gew.-%, für die Komponente B 20 bis 70, vorzugsweise 25 bis 60, insbesondere 30 bis 45 Gew.-% und für die Komponente C 10 bis 50, vorzugsweise 15 bis 40, insbesondere 22 bis 32 Gew.-% vom Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

35

Insbesondere zur Fettung von Cr-frei gegerbten Ledern und Häuten werden nach der nicht-vorveröffentlichten DE 102 07 277.9 der Anmelderin Fettungsmittel eingesetzt, die minde-

stens ein modifiziertes natives Öl, sowie mindestens einen Stabilisator  $L_nR$  enthalten. Hierbei steht R für einen n-wertigen, gegebenenfalls mit Carbonyl-, Alkylcarbonyloxy-, Alkylcarbamoyl- und/oder Alkoxycarbonyl-Gruppen substituierten und/oder O-, N(H)- und/oder S-Einheiten enthaltenden, gesättigten oder ungesättigten, linearen aliphatischen C<sub>3</sub>- bis C<sub>30</sub>- oder verzweigten aliphatischen C<sub>4</sub>- bis C<sub>30</sub>- oder (hetero)cycloaliphatischen C<sub>4</sub>- bis C<sub>30</sub>- oder (hetero)aromatischen C<sub>4</sub>- bis C<sub>30</sub>-Kohlenwasserstoffrest, n für eine ganze Zahl von 1 bis 10, und L für einen Hydroxyphenyl-Rest, der mit R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup> und R<sup>c</sup> substituiert ist. R<sup>a</sup> ist H oder Methyl, R<sup>b</sup> ist Methyl, Ethyl oder *tert*-Butyl, R<sup>c</sup> ist Methyl, *tert*-Butyl, Cyclohexyl oder Methylcyclohexyl. Darüber hinaus weist der Stabilisator  $L_nR$  insgesamt mindestens 20 C-Atome, insbesondere insgesamt mindestens 28 C-Atome, auf, und im Falle von n = 2 steht -R- auch für -S-, -O-, -N(H)-, -CH<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -CH(CH<sub>3</sub>)-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, -CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)- oder -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-.

Allen oben beschriebenen Verfahren nach dem Stand der Technik ist gemeinsam, dass bei ihnen entweder Polymere oder Fettungsmittel auf Basis chemisch modifizierter nativer Öle eingesetzt werden, und dass es sich bei diesen Produkten um spezielle, relativ eng begrenzte Stoffklassen handelt. Eine gute Flottenauszehung und demzufolge ein hochauszehrendes Fettungsmittel liegt dann vor, wenn das Fettungsmittel möglichst vollständig vom Kollagen der Leder und/oder Häute aufgenommen wird. Dies ist im Hinblick auf Gesichtspunkte des Umweltschutzes wegen des damit verbundenen geringer belasteten Abwassers und im Hinblick auf wirtschaftliche Aspekte wegen der dann weniger kostenintensiven Abwasserbehandlung wünschenswert.

Bei „wet blue“-Halbfabrikaten, d. h. Cr-gegerbten Halbfabrikaten, wird das zumeist anionische Fettungsmittel durch die Chrom-(III)-Kationen fixiert. „Wet white“-Halbfabrikate, d. h. Cr-frei gegerbte Halbfabrikate, werden ohne kationische Metallsalze hergestellt, weswegen diese Bindungsstellen fehlen. Bei Verwendung von handelsüblichen Fettungsmitteln, die nach dem Stand der Technik hergestellt werden, ist die Badauszehung oft ungenügend, d.h. die Restflotte besitzt einen hohen CSB-Wert. Durch chemische Modifizierung des Fettungsmittels wird nach dem Stand der Technik die Badauszehung verbessert, was in der Regel durch ein Niederschlagen der Fettungskomponenten auf der Lederoberfläche geschieht. Dies hat zur Folge, dass die Verbindungen schlecht im Leder fixiert sind und somit Leder mit hohen Fogging-Werten nach DIN 75201 erhalten werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Fettungsmittel bereitzustellen, welches die Nachteile des Standes der Technik weitgehend vermeidet. Die mit diesen Fettungsmitteln behandelten Leder sollen ausreichend auszehend sein, und gegebenenfalls eine ausrei-

chende Echtheit gegenüber Licht und Wärme aufweisen sowie VOC-arm sein. Die erfindungsgemäßen Fettungsmittel sollen zudem das Leder gut färben und prägen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Fettungsmittel umfassend

5

A) eine Mischung modifizierter nativer Öle enthaltend

a1) mindestens ein oxidiertes sulfitiertes natives Öl und

a2) mindestens ein oxidiertes sulfatiertes natives Öl,

10

B) ein Emulgatorgemisch enthaltend

b1) mindestens ein mit 4 bis 12 Alkylenoxid-Einheiten alkoxyliertes C<sub>6</sub>- bis C<sub>14</sub>-Alkanol,

15

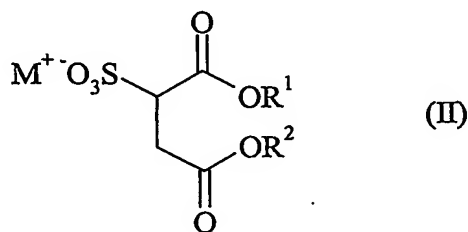
b2) mindestens ein mit 15 bis 40 Alkylenoxid-Einheiten alkoxyliertes C<sub>12</sub>- bis C<sub>24</sub>-Alkanol und

b3) mindestens ein mit 50 bis 100 Alkylenoxid-Einheiten alkoxyliertes C<sub>12</sub>- bis C<sub>24</sub>-Alkanol, sowie

20

C) gegebenenfalls ein lineares, cyclisches oder verzweigtes Polymer eines Dialkylsilandiols SiR<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>, wobei R für Methyl, Ethyl, n-Propyl oder Phenyl steht, und/oder

D) gegebenenfalls eine Verbindung der allgemeinen Formel (II)



wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder unterschiedlich sind und unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus H, M, gesättigtem linearen aliphatischen C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkyl und gesättigtem verzweigten aliphatischen C<sub>3</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkyl,

30



wobei mindestens einer der beiden Reste  $R^1$  und  $R^2 \neq H$ , M mit M = Alkalimetall, 0,5 Erdalkalimetall, und  $M^+$  ausgewählt ist aus der Gruppe  $H^+$ ,  $NH_4^+$ , Alkalimetall $^+$  und 0,5 Erdalkalimetall $^+$ .

5

Die erfindungsgemäßen Fettungsmittel sind zur Fettung von Ledern und Häuten besonders geeignet, da die so behandelten Leder und Häute geringes Fogging und niedrige VOC-Werte zeigen. Insbesondere sind die so behandelten Leder und Häute gut färbbar und prägbar und weisen einen angenehmen Griff auf. Die Anwesenheit der erfindungsgemäßen Fettungsmittel in den Lederbehandlungsflotten (unverdünnt oder in Form wässriger Dispersionen, siehe nachstehend) führt nämlich zu einer guten Badauszeehrung und damit zu niedrigen CSB-Werten bei gleichzeitig guter Verankerung der Fettungsmittel im Innern der Leder.

10

15 Die Komponenten A bis D werden nun im folgenden näher erläutert.

#### Komponente A

20

Als native Öle dienen zweckmäßigerweise Fette pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, insbesondere Glyceride natürlicher Fettsäuren, mit einem ausreichenden Anteil ungesättigter Säuren. Gut geeignete native Öle sind solche mit einer Jodzahl von ca. 10 bis ca. 200. Im unteren Abschnitt dieses Bereichs finden sich z.B. Stearin- und Tungöl, im oberen Abschnitt insbesondere die Fischöle und das Chaulmoograöl. Bevorzugt sind native Öle mit Jodzahlen von ca. 30 bis ca. 120, insbesondere von 40 bis 85.

25

Beispiele für besonders bevorzugte native Öle sind Fischöl, Klauenöl, Lardöl, Sojaöl, Rapsöl, Nußöl, Olivenöl und Rizinusöl.

30

Besonders vorteilhaft sind modifizierte native Öle, die einen relativ hohen Oxidationsgrad und einen relativ niedrigen Sulfitierungs- bzw. Sulfatierungsgrad aufweisen.

35

Die Oxidationsprodukte, Sulfitierungsprodukte bzw. Sulfatierungsprodukte der ein- oder mehrfach ungesättigten Fette bilden sich durch die Reaktion der in den Fetten vorhandenen olefinischen Doppelbindungen mit den Oxidations-, Sulfitierungs- bzw. Sulfatierungsreagenzien. Dabei können alle in den Fetten vorhandenen Doppelbindungen oder nur ein Teil derselben in Reaktion treten.

Als Oxidationsreagenz wird beispielsweise Luft bei Temperaturen von 60 bis 80°C eingesetzt. Die Oxidation kann jedoch auch nach anderen dem Fachmann bekannten Arten erfolgen. Ein relativ hoher Oxidationsgrad im Sinne dieser Erfindung liegt vor, wenn  $\Delta d$ , der Unterschied der spezifischen Gewichte des Öls oder Fettes vor und nach der Oxidation, im Bereich von 0,01 bis 0,1 g/ml, vorzugsweise von 0,03 bis 0,05 g/ml, liegt.

Die Sulfitierung erfolgt im allgemeinen durch Umsetzung in wässriger  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ -Lösung. Sie kann jedoch auch nach anderen dem Fachmann bekannten Arten erfolgen. Ein relativ niedriger Sulfitierungsgrad im Sinne dieser Erfindung liegt dann vor, wenn das native Öl mit 2 bis 8 Gew.-%, vorzugsweise mit 3 bis 5 Gew.-%, seines Gewichts mit einem Sulfit, gerechnet als Natriumbisulfit ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ), umgesetzt worden ist.

Das oxidierte, sulfitierte native Öl wird dadurch erhalten, dass natives Öl so oxidiert wird, dass der Unterschied  $\Delta d$  der spezifischen Gewichte des unoxidierten und oxidierten nativen Öls im Bereich von 0,01 bis 0,1 g/ml, bevorzugt im Bereich von 0,03 bis 0,05 g/ml, liegt, und das so oxidierte native Öl anschließend mit 2 bis 8 Gew.-% seines Gewichtes, bevorzugt mit 3 bis 5 Gew.-% seines Gewichtes, mit einem Sulfit – berechnet als Natriumbisulfit ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) – umgesetzt wird.

Die Sulfatierung erfolgt im allgemeinen durch Umsetzung in  $\geq 60$  Gew.-%-iger wässriger  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung, bevorzugt in  $\geq 98$  Gew.-%-iger wässriger  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung. An die Reinheit der Lösung werden keine besonderen Anforderungen gestellt, so dass auch technische  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung verwendet werden kann. Besonders bevorzugt erfolgt daher die Sulfatierung in konzentrierter technischer  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung. Der Einsatz von Oleum ist ebenfalls möglich. Die Umsetzung kann jedoch auch nach anderen dem Fachmann bekannten Arten erfolgen, beispielsweise durch Umsetzung mit  $\text{SO}_3$  oder  $\text{ClSO}_3\text{H}$ . Ein relativ niedriger Sulfatierungsgrad im Sinne dieser Erfindung liegt dann vor, wenn das native Öl mit 3 bis 9 Gew.-%, vorzugsweise mit 4 bis 8 Gew.-%, seines Gewichts mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – berechnet als 98 Gew.-%-ige wässrige  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung – umgesetzt worden ist.

Das oxidierte, sulfatierte native Öl wird dadurch erhalten, dass natives Öl so oxidiert wird, dass der Unterschied  $\Delta d$  der spezifischen Gewichte des unoxidierten und oxidierten nativen Öls im Bereich von 0,01 bis 0,1 g/ml, bevorzugt im Bereich von 0,03 bis 0,05 g/ml, liegt, und das so oxidierte native Öl anschließend mit 3 bis 9 Gew.-%, vorzugsweise mit 4 bis 8 Gew.-%, seines Gewichts mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – berechnet als 98 Gew.-%-ige wässrige  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung – umgesetzt wird.

Komponente B

5 Bei der Komponente B handelt es sich um ein Emulgatorgemisch aus den Einzelkomponenten b1, b2 und b3. Bei den Alkylenoxid-Einheiten der damit alkoxylierten Alkanole handelt es sich zweckmäßigerweise um solche mit 2 bis 4, vorzugsweise mit 2 bis 3, C-Atomen. D. h. also, die alkoxylierten längerkettigen und langkettigen Alkanole, die aus dem Stand der Technik bekannt sind, werden durch Umsetzung der entsprechenden Alkanole bzw. Alkanolgemische, wie sie in Fettalkoholen vorliegen, mit den gewünschten Molmengen der Alkylenoxide wie Ethylen-, Propylen- oder Butylenoxid erhalten. Je nach dem, wie die Alkylenoxide den Ansätzen zudosiert werden, können die Einheiten der daraus erhaltenen Polyetherketten alle gleich oder verschieden sein und – sofern sie verschieden sind – statistisch oder blockweise angeordnet sein. Die Umsetzung kann durch geringe Mengen Wasser und/oder Alkali katalysiert werden.

Das Emulgatorgemisch enthält insbesondere 20 bis 60, bevorzugt 25 bis 50, besonders bevorzugt 28 bis 40 Gew.-%, einer Komponente b1 oder einer Mischung der Komponenten b1, 20 bis 70, bevorzugt 25 bis 60, besonders bevorzugt 30 bis 45 Gew.-% einer Komponente b2 oder einer Mischung der Komponenten b2 und 10 bis 50, bevorzugt 15 bis 40, besonders bevorzugt 22 bis 32 Gew.-%, einer Komponente b3 oder einer Mischung der Komponenten b3, – jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Emulgatorgemischs.

Die Komponente b1 ist bevorzugt mindestens ein mit 4 bis 12 Alkylenoxid-Einheiten alkoxyliertes C<sub>8</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkanol, besonders bevorzugt mindestens ein mit 4 bis 12 Alkylenoxid-Einheiten alkoxyliertes C<sub>10</sub>-Alkanol. Die Komponente b2 ist bevorzugt mindestens ein mit 15 bis 40 Alkylenoxid-Einheiten alkoxyliertes C<sub>14</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkanol, besonders bevorzugt ein mit 15 bis 40 Alkylenoxid-Einheiten alkoxyliertes C<sub>16</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkanol. Die Komponente b3 ist bevorzugt mindestens ein mit 50 bis 100 Alkylenoxid-Einheiten alkoxyliertes C<sub>14</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkanol, besonders bevorzugt ein mit 50 bis 100 Alkylenoxid-Einheiten alkoxylierter C<sub>16</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkanol.

Bevorzugt ist darüber hinaus die Komponente b1 mit 5 bis 10 Alkylenoxid-Einheiten und/oder die Komponente b2 mit 20 bis 30 Alkylenoxid-Einheiten und/oder die Komponente b3 mit 50 bis 100 Alkylenoxid-Einheiten alkoxyliert. Besonders bevorzugt ist die Komponente b1 mit 5 bis 10 Alkylenoxid-Einheiten und die Komponente b2 mit 20 bis 30

Alkylenoxid-Einheiten und die Komponente b3 mit 50 bis 100 Alkylenoxid-Einheiten alkoxyliert.

### 5 Komponente C

Bei der Komponente C handelt es sich um das Reaktionsprodukt, welches durch Polymerisation eines Dialkylsilandiols  $\text{SiR}_2(\text{OH})_2$  erhalten wird, wobei R für Methyl, Ethyl, n-Propyl oder Phenyl steht. Das so erhaltene Polymer kann linear, cyclisch oder verzweigt sein. Es weist bevorzugt eine Viskosität von 30 bis 1000 mPa·s, bevorzugt von 80 bis 500 mPa·s, auf – gemessen in Reinsubstanz bei 20°C. Bei der Komponente C kann es sich sowohl um ein Homo- als auch um ein Copolymer handeln. Das erfindungsgemäße Fettungsmittel kann sowohl keine, als auch eine oder mehrere Komponenten C enthalten. Bevorzugt enthält das erfindungsgemäße Fettungsmittel mindestens eine Komponente C.

15

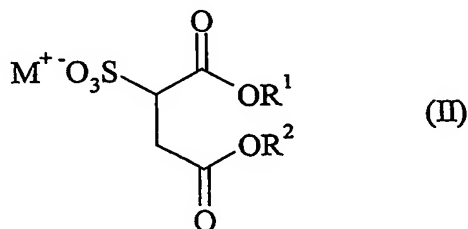
Die Polymere der allgemeinen Formel (I) und ihre Herstellung sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise in EP-A 0 213 480, in Jürgen Falbe, Manfred Regitz, Römpp Chemie Lexikon 1992, 9. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart - New York, Band 5, S. 4167 ff., insbesondere unter "Silicone" und "Siloxane", und in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie 1982, 4. Auflage, Verlag Chemie Weinheim, Band 21, S. 511 - 543, insbesondere unter "Silicon-Öle", beschrieben. Die in EP-A 0 213 480 beschriebenen Silikonöle werden durch Bezugnahme zum Bestandteil der vorliegenden technischen Lehre gemacht.

20

25

### Komponente D

Bei der Verbindung der allgemeinen Formel (II)



bei der  $R^1$  und  $R^2$  gleich oder unterschiedlich und unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus H, M, gesättigtem linearen aliphatischen  $C_1$ - bis  $C_{18}$ -Alkyl und gesättigtem verzweigten aliphatischen  $C_3$ - bis  $C_{18}$ -Alkyl, wobei mindestens einer der beiden Reste  $R^1$  und  $R^2 \neq H, M$  mit  $M = \text{Alkalimetall, 0,5 Erdalkalimetall, und}$

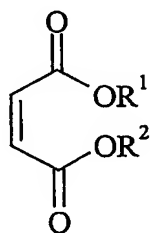
$M^+$  ausgewählt ist aus der Gruppe  $H^+, NH_4^+, \text{Alkalimetall}^+$  und  $0,5 \text{ Erdalkalimetall}^+$ , handelt es sich um einen sulfitierten Bernsteinsäuremono- oder -diester. Bei den Diestern kann es sich sowohl um gemischte Ester als auch um Diester mit demselben Alkohol handeln. Bevorzugt handelt es sich um Diester mit demselben Alkohol.

Das erfindungsgemäße Fettungsmittel kann sowohl keine, als auch eine oder mehrere der Verbindungen der allgemeinen Formel (II) enthalten. Bevorzugt enthält das erfindungsgemäße Fettungsmittel mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (II).

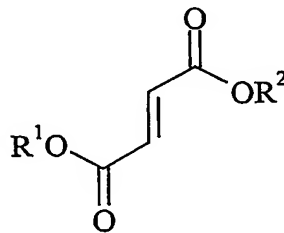
Bevorzugt sind  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander aus der Gruppe Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, n-Hexyl, 2-Ethylhexyl, n-Octyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl und n-Hexadecyl und/oder  $M^+ = H^+$  oder  $Na^+$ .

Die Verbindung der allgemeinen Formel (II) lässt sich durch ein Verfahren enthaltend folgende Schritte herstellen:

- i) Umsetzung mindestens einer Substanz ausgewählt aus der Gruppe Maleinsäureanhydrid, Maleinsäure, Fumarsäure mit mindestens einem gesättigten aliphatischen  $C_1$ - bis  $C_{18}$ -Alkanol im Molverhältnis (0,1 bis 1) zu (2 bis 5) zu einer Verbindung der allgemeinen Formel (IIIa) oder (IIIb)



(IIIa)



(IIIb)

wobei  $R^1$  und  $R^2$  gleich oder unterschiedlich und unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus H, gesättigtem linearen aliphatischen  $C_1$ - bis  $C_{18}$ -Alkyl und gesättigtem verzweigten aliphatischen  $C_3$ - bis  $C_{18}$ -Alkyl, wobei mindestens einer der beiden Reste  $R^1$  und  $R^2 \neq H$ , und

- ii) Umsetzung der durch Schritt i) erhaltenen Verbindungen der allgemeinen Formel (IIIa) oder (IIIb) mit einem Derivat der schwefligen Säure, insbesondere mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , um eine Verbindung der allgemeinen Formel (II) mit  $\text{M}^+ = \text{Na}^+$  zu erhalten.

Bevorzugt wird in Schritt i) Maleinsäureanhydrid eingesetzt. Bevorzugt eingesetzte Alkohole sind Methanol, Ethanol, Propanol, iso-Propanol, 1-Butanol, 2-Methylpropanol, tert-Butanol, 1-Pentanol, 3-Methylbutanol, 2,2-Dimethylpropanol, 1-Hexanol, 2-Ethylhexanol, 1-Octanol, 1-Dodecanol, 1-Tridecanol, 1-Tetradecanol und 1-Hexadecanol.

Der Druck liegt während des Verfahrens insbesondere bei 1 bar (= Normaldruck) bis 5 bar. Bevorzugt wird das Verfahren bei 80 bis 100°C durchgeführt, wobei die Obergrenze für die Reaktionstemperatur durch den Siedepunkt des eingesetzten Alkohols vorgegeben wird. Nähere Einzelheiten zur Verfahrensdurchführung und zur Herstellung der anderen Verbindungen der allgemeinen Formel (II) sind dem Fachmann bekannt.

Das erfindungsgemäße Fettungsmittel kann bei der Herstellung und/oder Behandlung von Leder und Häuten eingesetzt werden. Die Erfindung betrifft daher auch die Verwendung der beschriebenen erfindungsgemäßen Fettungsmittel bei der Lederherstellung. Deren Verwendung dient zur Weichmachung des Leders, zur Steigerung seiner Fülle und Festigkeit und zur Schutzwirkung gegen Nässe, Schmutz, und chemische Einflüsse von außen.

Das erfindungsgemäße Fettungsmittel kann unverdünnt oder je nach den Wünschen der Anwender in Form wässriger Dispersionen (wässriger Flotten), zweckmäßigerweise mit Feststoffgehalten von 40 bis 80 Gew.-%, bevorzugt mit Feststoffgehalten von 50 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt mit Feststoffgehalten von 60 bis 75 Gew.-% bereitgestellt werden. Die Erfindung betrifft somit auch ein Verfahren zur Fettung von Leder und Häuten durch Behandlung mit den vorstehend genannten wässrigen Flotten.

Die bevorzugte, besonders bevorzugte und ganz besonders bevorzugte Zusammensetzung des erfindungsgemäßen Fettungsmittels ist der nachfolgenden Tabelle 1 zu entnehmen. Die Gewichtsangaben beziehen sich jeweils auf das Gesamtgewicht des Fettungsmittels. Es können auch weitere dem Fachmann bekannte, geeignete Zusätze enthalten sein.

Tabelle 1: Zusammensetzung des erfindungsgemäßen Fettungsmittels

Eine oder mehrere der Komponenten	Bevorzugte Zusammensetzung	Besonders bevorzugte Zusammensetzung	Ganz besonders bevorzugte Zusammensetzung
A	45 bis 98 Gew.-%	70 bis 96 Gew.-%	78 bis 95 Gew.-%
B	2 bis 15 Gew.-%	3 bis 10 Gew.-%	3 bis 8 Gew.-%
C	0 bis 20 Gew.-%	0,5 bis 10 Gew.-%	1 bis 7 Gew.-%
D	0 bis 20 Gew.-%	0,5 bis 10 Gew.-%	1 bis 7 Gew.-%

Die Komponenten der bevorzugten erfindungsgemäßen Fettungsmittel, nämlich die erfindungsgemäßen modifizierten nativen Öle (Komponente A) und das erfindungsgemäße Emulgatormischung (Komponente B), sowie gegebenenfalls das Polymer der allgemeinen Formel (I) (Komponente C) und die Verbindung der allgemeinen Formel (II) (Komponente D), können den Fettungsflotten zusammen oder in beliebiger Reihenfolge getrennt – unter Rühren und gegebenenfalls leichter Erwärmung – zugefügt werden.

Die folgenden Ausführungsbeispiele veranschaulichen die Erfindung.

### Ausführungsbeispiele

Die Zusammensetzung der eingesetzten erfindungsgemäßen Fettungsmittel FM1 bis FM4 ist der Tabelle 2 zu entnehmen. Der Anteil der einzelnen Komponenten ist in Gew.-%, bezogen auf das gesamte Fettungsmittel, angegeben.

Bei der Komponente a1 handelt es sich um eine 93 Gew.-%ige wässrige Lösung von oxidiertem sulfitierten Rapsöl, wobei das Rapsöl bis  $\Delta d = 0,01$  bis  $0,1$  g/ml luftoxidiert und anschließend mit 4 Gew.-%  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  – bezogen auf das Gewicht des Rapsöls – umgesetzt wurde. Bei der Komponente a2 handelt es sich um eine 96 Gew.-%ige wässrige Lösung von oxidiertem sulfatierten Rapsöl, wobei das Rapsöl bis  $\Delta d = 0,01$  bis  $0,1$  g/ml luftoxidiert und anschließend mit 6 Gew.-% 98 Gew.-%iger wässriger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – bezogen auf das Gewicht des Rapsöls – umgesetzt wurde.

Das nicht-ionische Tensid Lutensol® AT 25 der BASF AG in Ludwigshafen ist ein C<sub>16</sub>- bis C<sub>18</sub>-Fettalkoholgemisch, welches mit 25 mol Ethylenoxid ethoxyliert wurde. Das nicht-ionische Tensid Siligen® WL der BASF AG in Ludwigshafen ist ein Gemisch linearer C<sub>16</sub>- bis C<sub>18</sub>-Fettalkohole, welches mit 80 mol Ethylenoxid ethoxyliert wurde. Das nicht-ionische Tensid Lutensol® ON 70 der BASF AG in Ludwigshafen ist der lineare C<sub>10</sub>-Fettalkohol, welcher mit 7 mol Ethylenoxid ethoxyliert wurde.

Das Dialkylsulfosuccinat Empimin® AMI der BASF AG in Ludwigshafen ist das Umsetzungsprodukt von Maleinsäureanhydrid mit 2-Ethylhexanol im Molverhältnis 1 zu 2 und anschließender Sulfit-Addition an die Doppelbindung des so erhaltenen Maleinsäure(di)esters. Das Silikonöl® AK 350 der Wacker Chemie in Burghausen ist ein Polydimethylsiloxan mit der Viskosität 350 mPa·s – gemessen bei 20°C. Densodrin® BA der BASF AG in Ludwigshafen ist eine 25 Gew.-%ige wässrige Lösung des Copolymers, welches durch Polymerisation eines Gemischs von  $\alpha$ -Olefinen mit 20 bis 24 C-Atomen mit Maleinsäureanhydrid im Molverhältnis 1 zu 1 und anschließender Neutralisation mit wässriger NaOH-Lösung erhalten wird und eine zahlenmittlere Molmasse  $M_n$  von 10000 g/mol aufweist.

**Tabelle 2:** Zusammensetzung der Fettungsmittel FM1 bis FM4

Komponente	FM 1	FM 2	FM 3	FM 4
a1 [Gew.-%]	61,3	50,3	40,3	58,3
a2 [Gew.-%]	26,5	35,8	45,8	26,5
Lutensol® AT 25 [Gew.-%]	2,0	2,0	2,0	2,0
Siligen® WL [Gew.-%]	1,4	1,4	1,4	1,4
Lutensol® ON 70 [Gew.-%]	1,8	1,8	1,8	1,8
Silikonöl® AK 350 [Gew.-%]	2,0	–	–	5,0
Empimin® AMI [Gew.-%]	5,0	–	–	5,0
Densodrin® BA [Gew.-%]	–	8,7	8,7	–



**Beispiel 1      Behandlung von Cr-gegerbtem Leder mit herkömmlichem/erfindungs-  
gemäßem Fettungsmittel FM1 bis FM4**

100 Gewichtsteile Chromrindleder der Falzstärke 1,0 mm werden in 200 Gewichtsteilen  
5 Wasser von 35°C für 10 Minuten in einem Fass bewegt. Anschließend wird die Flotte ab-  
gelassen, und das so gewaschene Chromrindleder in 150 Gewichtsteilen Wasser von 35°C  
für 30 Minuten bewegt. Danach werden 2,5 Gewichtsteile Natriumformiat zugegeben und  
nach weiteren 60 Minuten 0,8 Gewichtsteile Natriumhydrogencarbonat, die mit Wasser  
von 30°C auf 1 zu 15 verdünnt wurden, wodurch ein pH-Wert von 6,5 eingestellt wird.  
10 Nach 60 Minuten werden 2 Gewichtsteile Fettungsmittel FM1 zugegeben, die mit Wasser  
von 60°C auf 1 zu 3 verdünnt wurden; anschließend wird die Flotte abgelassen.

Danach werden 100 Gewichtsteile Wasser von 35°C und 5 Gewichtsteile Tara zugesetzt.  
Nach 60 Minuten werden 5 Gewichtsteile handelsüblicher flüssiger Sulfongerbstoff, der  
15 mit Wasser von 35°C auf 1 zu 3 verdünnt wurde, zugegeben. Man bewegt das Leder 60  
Minuten im Fass, und färbt es dann in der gleichen Flotte mit 2,5 Gewichtsteilen eines  
handelsüblichen anionischen Lederfarbstoffs. Nach 5 Minuten werden dem Leder 100 Ge-  
wichtsteile Wasser von 60°C und 10 Gewichtsteile Fettungsmittel FM1 zugefügt, welches  
mit Wasser von 60°C auf 1 zu 5 verdünnt wurde, wodurch ein pH-Wert von 6,9 eingestellt  
20 wird.

Danach wird die Flotte durch langsame portionsweise Zugabe von 1,5 Gewichtsteilen 8,5  
Gew.-%iger wässriger Ameisensäure von 20°C innerhalb eines Zeitraums von 60 Minuten  
auf einen pH-Wert von 3,6 eingestellt. Die Flotte wird abgelassen, und das Leder 10 Mi-  
5 nuten mit 200 Gewichtsteilen Wasser von 35°C gespült und wie allgemein üblich weiter  
bearbeitet.

Das Beispiel wurde analog unter Einsatz der Fettungsmittel FM2 bis FM4 wiederholt.

30 Man erhält Leder mit guter Festnarbigkeit, bei gleichzeitig guter Fülle und mittlerer  
Weichheit. Die Lederoberfläche besitzt einen angenehmen Griff.

## **Beispiel 2     Behandlung von Cr-frei gegerbtem Leder mit herkömmlichem/erfindungsgemäßem Fettungsmittel FM1 bis FM4**

100 Gewichtsteile „wet white“-Rindleder der Falzstärke 1,0 mm werden in 300 Gewichtsteilen Wasser von 35°C für 10 Minuten bewegt. Anschließend wird die Flotte abgelassen, und das so gewaschene Chromrindleder wird in 200 Gewichtsteilen Wasser von 35°C für weitere 20 Minuten bewegt. Dann werden 2,0 Gewichtsteile Natriumformiat zugegeben und nach weiteren 60 Minuten 0,3 Gewichtsteile Natriumhydrogencarbonat, die mit Wasser von 30°C auf 1 zu 15 verdünnt wurden, wodurch ein pH-Wert von 4,8 eingestellt wird. Nach 60 Minuten werden 2 Gewichtsteile Fettungsmittel FM1, welches mit Wasser von 60°C auf 1 zu 3 verdünnt wurde, zugegeben und die Flotte wird abgelassen.

Danach werden 100 Gewichtsteile Wasser von 35°C und 6 Gewichtsteile Tara zugesetzt. Nach 120 Minuten werden 20 Gewichtsteile handelsüblicher flüssiger Sulfongerbstoff, der mit Wasser von 35°C auf 1 zu 3 verdünnt wurde, zugegeben. Man bewegt das Leder für 60 Minuten, und färbt es dann in der gleichen Flotte mit 2,0 Gewichtsteilen eines handelsüblichen Lederfarbstoffs. Nach 5 Minuten werden dem Leder 100 Gewichtsteile Wasser von 45°C und 10 Gewichtsteile Fettungsmittel FM1, welches mit Wasser von 60°C auf 1 zu 5 verdünnt wurde, zugefügt, wodurch ein pH-Wert von 5,0 eingestellt wird.

Danach wird die Flotte durch langsame portionsweise Zugabe von 1,5 Gewichtsteilen 8,5 Gew.-%iger wässriger Ameisensäure von 20°C innerhalb eines Zeitraums von 60 Minuten auf einen pH-Wert von 3,5 eingestellt. Die Flotte wird abgelassen, und das Leder 10 Minuten mit 200 Gewichtsteilen Wasser von 35°C gespült und wie allgemein üblich weiter bearbeitet.

Das Beispiel wurde analog unter Einsatz der Fettungsmittel FM2 bis FM4 wiederholt.

Man erhält Leder mit guter Festnarbigkeit, bei gleichzeitig guter Fülle und mittlerer Weichheit. Die Lederoberfläche besitzt einen angenehmen Griff.

BASF Aktiengesellschaft

12. September 2002  
B02/0405 IB/VA/MST/bl/vo**Patentansprüche**

1. Fettungsmittel zur Herstellung und/oder Behandlung von Leder und Häuten umfassend

A) eine Mischung modifizierter nativer Öle enthaltend

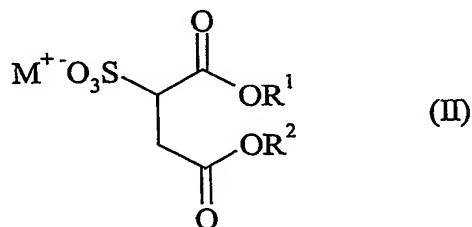
- a1) mindestens ein oxidiertes sulfitiertes natives Öl und  
a2) mindestens ein oxidiertes sulfatiertes natives Öl,

B) ein Emulgatorgemisch enthaltend

- b1) mindestens ein mit 4 bis 12 Alkylenoxid-Einheiten alkoxyliertes C<sub>6</sub>- bis C<sub>14</sub>-Alkanol,  
b2) mindestens ein mit 15 bis 40 Alkylenoxid-Einheiten alkoxyliertes C<sub>12</sub>- bis C<sub>24</sub>-Alkanol und  
b3) mindestens ein mit 50 bis 100 Alkylenoxid-Einheiten alkoxyliertes C<sub>12</sub>- bis C<sub>24</sub>-Alkanol, sowie

C) gegebenenfalls ein lineares, cyclisches oder verzweigtes Polymer eines Dialkylsilandiols SiR<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>, wobei R für Methyl, Ethyl, n-Propyl oder Phenyl steht, und/oder

D) gegebenenfalls eine Verbindung der allgemeinen Formel (II)



wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder unterschiedlich sind und unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus H, M, gesättigtem linearen aliphati-

schen C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkyl und gesättigtem verzweigten aliphatischen C<sub>3</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkyl, wobei mindestens einer der beiden Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> ≠ H, M mit M = Alkalimetall, 0,5 Erdalkalimetall, und M<sup>+</sup> ausgewählt ist aus der Gruppe H<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Alkalimetall<sup>+</sup> und 0,5 Erdalkalimetall<sup>+</sup>.

2. Fettungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das modifizierte native Öl A ausgewählt ist aus der Gruppe modifiziertes Fischöl, modifiziertes Klauenöl, modifiziertes Lardöl, modifiziertes Sojaöl, modifiziertes Rapsöl, modifiziertes Nußöl, modifiziertes Olivenöl und modifiziertes Rizinusöl.
3. Fettungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das oxidierte, sulfitierte native Öl dadurch erhalten wird, dass natives Öl so oxidiert wird, dass der Unterschied  $\Delta d$  der spezifischen Gewichte des unoxidierten und oxidierten nativen Öls im Bereich von 0,01 bis 0,1 g/ml, bevorzugt im Bereich von 0,03 bis 0,05 g/ml, liegt, und das so oxidierte native Öl anschließend mit 2 bis 8 Gew.-% seines Gewichtes, bevorzugt mit 3 bis 5 Gew.-% seines Gewichtes, mit einem Sulfit – berechnet als Natriumbisulfit (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) – umgesetzt wird.
4. Fettungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das oxidierte, sulfatierte native Öl dadurch erhalten wird, dass natives Öl so oxidiert wird, dass der Unterschied  $\Delta d$  der spezifischen Gewichte des unoxidierten und oxidierten nativen Öls im Bereich von 0,01 bis 0,1 g/ml, bevorzugt im Bereich von 0,03 bis 0,05 g/ml, liegt, und das so oxidierte native Öl anschließend mit 3 bis 9, vorzugsweise mit 4 bis 8, Gew.-% seines Gewichts mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – berechnet als 98 Gew.-%-ige wässrige H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung – umgesetzt wird.
5. Fettungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Emulgatorgemisch B 20 bis 60, bevorzugt 25 bis 50, besonders bevorzugt 28 bis 40 Gew.-%, einer Komponente b1 oder einer Mischung der Komponenten b1, 20 bis 70, bevorzugt 25 bis 60, besonders bevorzugt 30 bis 45 Gew.-% einer Komponente b2 oder einer Mischung der Komponenten b2 und 10 bis 50, bevorzugt 15 bis 40, besonders bevorzugt 22 bis 32 Gew.-%, einer Komponente b3 oder einer Mischung der Komponenten b3 enthält, – jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Emulgatorgemischs.

6. Fettungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Alkylenoxid-Einheiten der Komponenten b1, b2 und b3 2 bis 4 C-Atome, bevorzugt 2 bis 3 C-Atome, haben.
- 5 7. Fettungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente b1 mindestens ein mit 4 bis 12 Alkylenoxid-Einheiten alkoxyliertes C<sub>8</sub>- bis C<sub>12</sub>- Alkanol, bevorzugt mindestens ein mit 4 bis 12 Alkylenoxid-Einheiten alkoxyliertes C<sub>10</sub>-Alkanol, ist und/oder dass die Komponente b2 mindestens ein mit 15 bis 40 Alkylenoxid-Einheiten alkoxyliertes C<sub>14</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkanol, bevorzugt ein mit 15 bis 40 Alkylenoxid-Einheiten alkoxyliertes C<sub>16</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkanol, ist und/oder die Komponente b3 mindestens ein mit 50 bis 100 Alkylenoxid-Einheiten alkoxyliertes C<sub>14</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkanol, bevorzugt ein mit 50 bis 100 Alkylenoxid-Einheiten alkoxyliertes C<sub>16</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkanol, ist.
- 10
- 15 8. Fettungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente b1 mit 5 bis 10 Alkylenoxid-Einheiten, und/oder dass die Komponente b2 mit 20 bis 30 Alkylenoxid-Einheiten, und/oder dass die Komponente b3 mit 50 bis 100 Alkylenoxid-Einheiten alkoxyliert ist.
- 20 9. Fettungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer der allgemeinen Formel (I) eine Viskosität von 30 bis 1000 mPa·s, bevorzugt von 80 bis 500 mPa·s, – gemessen in Reinsubstanz bei 20°C, hat.
10. Fettungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Verbindung der allgemeinen Formel (II) R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, n-Hexyl, 2-Ethylhexyl, n-Octyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl und n-Hexadecyl und/oder M<sup>+</sup> = H<sup>+</sup> oder Na<sup>+</sup>.
- 30 11. Fettungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Fettungsmittel 45 bis 98 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 96 Gew.-%, besonders bevorzugt 78 bis 95 Gew.-%, einer Komponente A oder einer Mischung der Komponenten A, 2 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 8 Gew.-%, einer Komponente B oder einer Mischung der Komponenten B, sowie 0 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 7 Gew.-%, einer Komponente C oder einer Mischung der Komponenten C, und 0 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 7 Gew.-%, einer Kom-
- 35

ponente D oder einer Mischung der Komponenten D enthält, – jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Fettungsmittels.

5 12. Verwendung eines Fettungsmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 11 bei der Herstellung und/oder Behandlung von Leder und Häuten.

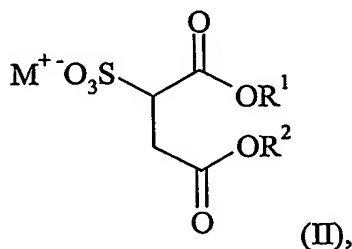
10 13. Verfahren zur Fettung bei der Herstellung und/oder Behandlung von Leder und Häuten mit wässrigen Dispersionen, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrigen Dispersionen von 40 bis 80 Gew.-%, bevorzugt von 50 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt von 60 bis 75 Gew.-%, eines Fettungsmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 11 enthalten.

BASF Aktiengesellschaft

12. September 2002  
B02/0405 IB/VA/MST/bl/vo**Zusammenfassung**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Fettungsmittel umfassend

- A) eine Mischung modifizierter nativer Öle enthaltend
- a1) mindestens ein oxidiertes sulfitiertes natives Öl und
  - a2) mindestens ein oxidiertes sulfatiertes natives Öl,
- B) ein Emulgatorgemisch enthaltend
- b1) mindestens ein mit 4 bis 12 Alkylenoxid-Einheiten alkoxyliertes C<sub>6</sub>- bis C<sub>14</sub>-Alkanol,
  - b2) mindestens ein mit 15 bis 40 Alkylenoxid-Einheiten alkoxyliertes C<sub>12</sub>- bis C<sub>24</sub>-Alkanol und
  - b3) mindestens ein mit 50 bis 100 Alkylenoxid-Einheiten alkoxyliertes C<sub>12</sub>- bis C<sub>24</sub>-Alkanol, sowie
- C) gegebenenfalls ein lineares, cyclisches oder verzweigtes Polymer eines Dialkylsilandiols SiR<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>, wobei R für Methyl, Ethyl, n-Propyl oder Phenyl steht, und/oder
- D) gegebenenfalls eine Verbindung der allgemeinen Formel (II)



wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder unterschiedlich sind und unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus H, M, gesättigtem linearen aliphatischen C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkyl und gesättigtem verzweigten aliphatischen C<sub>3</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkyl, wobei mindestens einer der beiden Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> ≠ H, M mit M = Alkali-

metall, 0,5 Erdalkalimetall, und  $M^+$  ausgewählt ist aus der Gruppe  $H^+$ ,  $NH_4^+$ , Alkalimetall<sup>+</sup> und 0,5 Erdalkalimetall<sup>+</sup>.

5 Gegenstand der Erfindung sind ebenfalls die Verwendung der erfindungsgemäßen Fettungsmittel in der Lederherstellung und/oder -behandlung und Verfahren zur Herstellung und/oder Behandlung von Leder mit wässrigen Dispersionen dieser Fettungsmittel.



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**